

Rec'd PCT/PTO 25 AUG 2005



10/547063

REC'D 26 APR 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 08 110.0

Anmeldetag: 26. Februar 2003

Anmelder/Inhaber: Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e.V.,
07629 Hermsdorf/DE

Bezeichnung: Keramische Nanofiltrationsmembran für die
Verwendung in organischen Lösungsmitteln und
Verfahren zu deren Herstellung

IPC: B 01 D 71/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. März 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Stanschus

Keramische Nanofiltrationsmembran für die Verwendung in organischen Lösungsmitteln und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft eine keramische Nanofiltrationsmembran für die Verwendung in organischen Lösungsmitteln sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Keramische Filterelemente besitzen in der Regel einen asymmetrischen Aufbau, bei dem auf einem porösen keramischen Träger (Support) dünne Membranschichten mit ein oder mehreren Zwischenschichten aufgetragen sind. Nach der Porengröße bzw. dem Rückhaltevermögen unterscheidet man verschiedene Membranfiltrationsbereiche wie Mikrofiltration, Ultrafiltration und Nanofiltration.

Der poröse keramische Träger gibt die äußere Form und die mechanische Stabilität des Filterelementes vor. Übliche Ausführungsformen sind Scheiben, die durch Foliengießen oder Pressen hergestellt werden und Rohre, die in den meisten Fällen steifplastisch extrudiert werden. Nach dem Sinterprozess, der je nach verwendetem keramischen Werkstoff zwischen 1200 °C und 1700 °C liegen kann, erhält man einen offenporigen keramischen Körper. Die Poren werden durch Hohlräume zwischen den Sinterkörnern gebildet (Zwischenkorporen). Es lassen sich je nach verwendeter Ausgangskorngröße und Kornform Porengrößen zwischen 1 µm und 10 µm einstellen.

Keramische Mikrofiltrationsmembranen werden in den meisten Fällen unter Verwendung eng klassierter keramischer Pulver hergestellt. Diese Pulver werden in einem geeigneten Lösungsmittel unter Verwendung von Hilfsstoffen (Dispergatoren) dispergiert. Der so entstehende Schlicker wird mit Lösungen organischer Bindemittel gemischt und anschließend zur Beschichtung des porösen keramischen Trägers eingesetzt. Im Kontakt mit dem porösen Träger dringt das Lösungsmittel in den Träger ein, wobei sich eine dünne keramische Schicht auf der Oberfläche bildet. Diese wird getrocknet und anschließend bei hoher Temperatur je nach verwendeter Feinheit des Pulvers zwischen 800 °C und 1400 °C eingebrannt (A. Burggraaf, K. Keizer, in *Inorganic Membra-*

nes, ed. R. R. Bhawe, Van Nostrand Reinhold, New York, p. 10-63). Mit immer feiner werdenden keramischen Pulvern lassen sich auf diese Weise immer feinporigere Membranen herstellen. Die feinsten erhältlichen Pulver haben eine Teilchengröße von ca. 60-100 nm, woraus sich Membranen mit einer Porengröße von ca. 30 nm herstellen lassen. Dies ist der obere Bereich der Ultrafiltration.

Keramische Ultrafiltrationsmembranen mit niedrigerer Trenngrenze lassen sich über die Sol-Gel-Technik in wässriger Lösung herstellen. Hierzu werden vorzugsweise Metallalkoholate in Wasser vollständig hydrolysiert. Es bilden sich kolloidale Hydroxid- und Oxidhydratteilchen, die durch Zusatz geringer Elektrolytmengen (Mineralsäure oder Alkalilauge) stabilisiert werden können. Diesen sogenannten Solen werden Lösungen organischer Bindemittel zugesetzt und die so entstehenden Lösungen zur Beschichtung verwendet. Als Träger dienen keramische Mikrofiltrationsmembranen oder grobe Ultrafiltrationsmembranen. Das Lösungsmittel der Sole dringt in den porösen Träger ein. Die Konzentrationserhöhung an der Oberfläche führt zu einem starken Viskositätsanstieg und der Bildung eines Gels. Dieses Gel wird anschließend vorsichtig getrocknet und schließlich bei Temperaturen zwischen 400 °C und 1000 °C eingebrannt. Auf diesem Wege lassen sich keramische Membranen für den unteren Bereich der Ultrafiltration mit schlitzförmigen Poren und einem Porendurchmesser zwischen 3 nm und 10 nm herstellen (I. Voigt, G. Mitreuter, M. Füting, Cfl/Ber. DKG 79 (2002) E39-E44).

Keramische Membranen für die Nanofiltration lassen sich über eine spezielle Form der Sol-Gel-Technik herstellen. Hierzu wird statt Wasser ein organisches Lösungsmittel eingesetzt und die Hydrolyse nur mit einer definierten Menge Wasser unterstöchiometrisch zur Anzahl der hydrolysierbaren Alkoholatgruppen durchgeführt. Gleichzeitig beginnen die gebildeten Hydroxidgruppen unter Wasserabspaltung zu kondensieren. Die so entstehenden Oligomere werden mit zunehmender Kettenlänge im weiteren Kettenwachstum gehemmt, es bildet sich ebenfalls der Zustand eines Sols, der in diesem speziellen Fall auch als polymeres Sol bezeichnet wird (C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel-Science, Academic Press, Inc., 1990). Durch eine starke Verdünnung des Sols kann dieser Zustand über mehrere Tage stabilisiert werden. Ein Zusatz von Binder ist auf Grund der polymeren Struktur des Sols nicht erforderlich. Das Prinzip der Schichtbildung ist wiederum vergleichbar mit dem bei den keramischen Schlickern und partikulären Solen. Das Lösungsmittel dringt in die Po-

ren ein, die Viskosität der Oberflächenschicht steigt, es bildet sich ein Gel. Dieses wird getrocknet und anschließend bei Temperaturen zwischen 200 °C und 600 °C eingebrannt. Man erhält auf diese Weise zylinderförmige Poren mit einem mittleren Porendurchmesser kleiner 2 nm. Voigt et al. (Proc. of 5th Inter. Conf. on Inorg. Membr. (5th ICIM), 22.-26.07.1998, Nagoya, Japan p. 42-45) stellten auf diese Weise TiO₂-Nanofiltrations-Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser von 0,9 nm, einem Wasserfluss von 20 l/(m²·h·bar) und einer molekularen Trenngrenze (90 %iger Rückhalt) in wässriger Lösung von 450 g/mol her (J. Membr. Sci. 174 (2000) 123-133).

WO98/17378 beschreibt eine anorganische Nanofiltrationsmembran, die aus gesinterten Metalloxidteilchen in einer abgestuften Schichtfolge auf einem monolithischen keramischen Mehrkanalträger besteht. Dieser trägt auf den Kanalwänden eine Mikrofiltrationsschicht, diese eine Ultrafiltrationsschicht und diese schließlich eine Nanofiltrationsschicht, deren äquivalenter Porendurchmesser vor der Sinterung im Bereich zwischen 0,5 nm bis 1,5 nm liegt und die eine Trennkante zwischen 100 und 2000 Dalton aufweist. Die Nanofiltrationsmembran besteht vorzugsweise aus Zirkoniumoxid und sie wird vorzugsweise im Sol-Gel-Verfahren durch Hydrolyse im alkoholischen Medium hergestellt. Anwendungsgebiet ist die Aufbereitung von Salzlösungen (beispielsweise NaCl-Lösungen) bei der Regenerierung von Ionentauscherharzen, die bei der Raffination von Rohrzucker eingesetzt werden. Es geht also hier um wässrige Lösungen, nicht um organische Lösungsmittel.

Nach der Porengröße unterscheidet man Makroporen mit einer Porengröße > 100 nm, Mesoporen mit einer Porengröße zwischen 100 nm und 2 nm und Mikroporen mit einer Porengröße kleiner 2 nm. Keramische Ultrafiltrationsmembranen besitzen demnach vorzugsweise Mesoporen, keramische Nanofiltrationsmembranen Mikroporen.

Untersucht man die beschriebenen Nanofiltrationsmembranen bezüglich ihres Trennverhaltens in organischen Lösungsmitteln, so stellt man überraschend fest, dass der Fluss im Vergleich zu Wasser stark absinkt. Bei den TiO₂-Membranen mit einer Porengröße von 0,9 nm wird ein Fluss von < 5 l/(m²·h·bar) gemessen. Gleichzeitig steigt die Trenngrenze auf > 2000 g/mol an.

Um keramische Nanofiltrationsmembranen für die Anwendung im organischen Lösungsmittel zu erhalten, wurde versucht, den Fluss der organischen Lösungsmittel durch die Membranporen unter Verwendung von Mischoxiden zu verbessern.

Guizard et al. (**Desalination** 147 (2002) 275-280) untersuchten die Mischoxide $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ und $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$. Sie erhielten mikroporöse keramische Membranen mit Porenradien ≤ 1 nm mit kaum verbessertem Permeationsverhalten.

Tsuru et al. (**J. Coll. Interf. Sci.** 228 (2000) 292-296, **J. Membr. Sci.** 185 (2001) 253-261) untersuchten das Verhalten von $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Membranen, hergestellt über einen Sol-Gel-Prozess. Sie variierten die Porengröße zwischen 1 nm und 5 nm. Auch dies führte nicht zu einem Fluss, wie er im wässrigen Lösungsmittel erreicht wurde.

Eigene Untersuchungen ergaben, dass die Ursache für dieses Verhalten in der starken Hydrophilie der keramischen Mikroporen besteht, die dadurch hervorgerufen wird, dass sich Wasser bzw. OH-Gruppen an die oxidische Oberfläche anlagern. Diese Mikroporen sind für organische Lösungsmittelmoleküle nicht durchlässig. Ein Transport findet über größere Poren und/oder Defekte statt, die nur einen geringen Anteil am Gesamtporenvolumen haben. Hierdurch sinkt der Fluss im Vergleich zum Wasserfluss. Die Rückhaltung dieser größeren Poren bzw. Defekte liegt deutlich oberhalb der Mikroporen.

Gestaltet man die Mikroporen hydrophob, so sollte die Permeation von Wasser behindert und möglicher Weise völlig eingeschränkt werden. Überraschenderweise verbessert sich der Fluss organischer Lösungsmittel und die Rückhaltung in organischen Lösungsmitteln gelöster Moleküle verbessert sich gegenüber der hydrophilen NF-Membran nicht.

WO92/06775 beansprucht eine Nanofiltrationsmembran, bei der ein Träger aus einer anorganischen Substanz mit einer ersten Schicht aus einem porösen anorganischen Material mit einem Porenradius kleiner 10 nm beschichtet ist und eine zweite aktive Schicht mit einer Dicke von $0,1 \mu\text{m}$ - $1 \mu\text{m}$ enthält, die aus einem organischen Polymer besteht.

WO99/61140 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung hydrophober anorganischer Membranen durch ein Sol-Gel-Verfahren, bei dem Alkoolate mit mindestens einer nichthydrolysierbaren Kohlenwasserstoff-Gruppe Verwendung finden. Diese werden dem Hydrolyseprozess zugegeben, nachdem die Hydrolyse der reinen Alkoolate bis zu einem bestimmten Punkt fortgeschritten ist. Als Beispiel für Alkoolate mit nichthydrolysierbaren Kohlenwasserstoffgruppen wird Methyltriethoxysilan beschrieben. Es entsteht ein Sol, das die Hydrophobierungskomponente enthält. Im Ergebnis erhält man mikroporöse hydrophobe Membranen mit Porengrößen von 0,5 nm und 0,7 nm, die für die Gastrennung eingesetzt werden können.

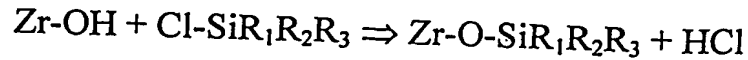
WO99/29402 beschreibt eine anorganische Filtermembran, die aus einem Support beschichtet mit einer Membran besteht, die kovalent gebundene organo-mineralische oder mineralische Titanium- oder Zirkoniumgruppen enthält.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unter Vermeidung der Mängel und der komplizierten Verfahrensweisen des Standes der Technik eine keramische Nanofiltrationsmembran für die Verwendung in organischen Lösungsmitteln sowie ein Verfahren zu deren Herstellung zu schaffen.

Diese Aufgabe wird durch die in Patentansprüchen beschriebene Erfindung gelöst.

Im Gegensatz zum geschilderten Stand der Technik werden nach vorliegender Erfindung die Poren mesoporöser keramischer Membranen, die üblicherweise für die Ultrafiltration eingesetzt werden, durch nachträgliche Behandlung mit einem Hydrophobierungsmittel modifiziert. Die Porengröße liegt dabei zwischen 2 nm und 10 nm, vorzugsweise zwischen 2 nm und 5 nm. Die Membran besteht aus Oxiden des Aluminium, Silizium, Zirkonium oder Titanium oder Mischungen derselben. Als Hydrophobierungsmittel wird vorzugsweise ein Silan der allgemeinen Formel $R_1R_2R_3R_4Si$ verwendet, wobei zwischen eine und drei, vorzugsweise eine, der Gruppen R_1 - R_4 hydrolysierbare Gruppen wie z.B. $-Cl$, $-OCH_3$ oder $-O-CH_2-CH_3$ sind. Die verbleibenden Gruppen sind nicht hydrolysierbare Gruppe wie z.B. Alkylgruppen, Phenylgruppen, die zur Erhöhung der hydrophoben Wirkung zumindest teilweise fluoriert sein können. Die Bindung des Hydrophobierungsmittels an die Membranoberfläche erfolgt durch Kondensationsreaktion der hydrolysierbaren Gruppen mit OH-Gruppen

an der Oberfläche der oxidischen Membran nach folgender Reaktionsgleichung:



Die vorzugsweise Verwendung eines Hydrophobierungsmittels mit nur einem hydrolysierbaren Substituenten führt dazu, dass eine monomolekulare Schicht angelagert wird, ohne dass die Moleküle des Hydrophobierungsmittels untereinander reagieren.

Die Modifizierung der mesoporösen keramischen Membranen unter Verwendung der beschriebenen Hydrophobierungsmittel kann entweder in flüssiger Phase durch Tränken der Membran in einer Lösung des Hydrophobierungsmittels erfolgen, oder aber in gasförmiger Phase durch Anlegung eines Vakuums oder Verwendung eines Trägergases.

Durch Anwendung einer Druckdifferenz zwischen Vorder- und Rückseite der Membran kann das Eindringen des Hydrophobierungsmittels unterstützt werden. Zur besseren Fixierung des Hydrophobierungsmittels kann zum Schluss eine thermische Behandlung zwischen 100°C und 400°C, vorzugsweise zwischen 150 °C und 300 °C, angewendet werden.

Die Erfindung wird nachstehend an drei Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die beigefügten Zeichnungen stellen dar:

Fig. 1: Permeatfluß einer 3 nm-ZrO₂-Membran ohne und mit Hydrophobierung mit n-Octyldimethylchlorsilan in flüssiger Phase (Beispiel 1),

Fig. 2: Permeatfluß einer 5 nm-ZrO₂-Membran ohne und mit Hydrophobierung mit Tridekafluor-1,1,2,2,-tetrahydrooctyltrichlorsilan in flüssiger Phase mit und ohne Vakuumunterstützung (Beispiel 2) und

Fig. 3: Permeatfluß einer 3 nm-ZrO₂-Membran ohne und mit Hydrophobierung mit Trimethylchlorsilan in der Gasphase (Beispiel 3).

Beispiel 1: Hydrophobierung mit n-Octyldimethylchlorsilan in flüssiger Phase

Bei n-Octyldimethylchlorsilan handelt es sich um ein Molekül mit einer hydrolysierbaren Gruppe (-Cl), zwei nicht hydrolysierbaren Methylgruppen (-CH₃) und einer nichthydrolysierbaren Octylgruppe (-(CH₂)₇-CH₃). 1 g dieser Verbindung wird in 100 g n-Heptan gelöst.

Eine mesoporöse ZrO₂-Membran (Hersteller inochemic GmbH) mit einer mittleren Porengröße von 3 nm wird in diese Lösung eingetaucht. Nach einer Verweilzeit von 2 min wird die Membran aus der Lösung herausgenommen, 10 min an Luft getrocknet und anschließend 30 min bei 175 °C im Trockenschrank behandelt.

Die Hydrophobierung zeigt sich durch ein anderes Benetzungsverhalten gegenüber Wasser. Die unbehandelte ZrO₂-Membran wird so gut benetzt, dass ein Randwinkel < 10 ° gemessen wird. Nach der Hydrophobierung zeigt die Oberfläche einen Randwinkel von 80 °.

Die Untersuchung des Lösungsmittelflusses erfolgt im Cross-Flow-Verfahren bei einem Transmembrandruck von 3 bar und einer Überströmgeschwindigkeit von 2 m/s. Die Hydrophobierung mit n-Octyldimethylchlorsilan führt zu einer starken Herabsetzung des Wasserflusses von 95 l/(m²·h·bar) auf 1,5 l/(m²·h·bar). Im Gegensatz dazu steigt der Methanolfluss von 32 l/(m²·h·bar) auf 51 l/(m²·h·bar) und der Toluolfluss von 18 l/(m²·h·bar) auf 22 l/(m²·h·bar).

Trenngrenzenmessungen mit Polystyrolstandards in Toluol bei einem Transmembrandruck von 3 bar und einer Überströmgeschwindigkeit von 2 m/s ergeben für die nicht hydrophobierte 3 nm-ZrO₂-Membran eine Trenngrenze (90 %iger Rückhalt) von 1025 g/mol. Nach der Hydrophobierung sinkt die Trenngrenze auf 660 g/mol.

Beispiel 2: Hydrophobierung mit Tridekafluor-1,1,2,2,-tetrahydrooctyltrichlor-silan in flüssiger Phase

Bei Tridekafluor-1,1,2,2,-tetrahydrooctyltrichlorsilan handelt es sich um ein Molekül mit drei hydrolysierbaren Gruppen (-Cl) und einer langkettigen, stark fluorierten, nicht hydrolysierbaren Gruppe. 1 g dieser Verbindung wird in einer Mischung von 50 g Ethanol (99,8 %) und 50 g Heptan gelöst.

Eine mesoporöse TiO_2 -Membran mit einer mittleren Porengröße von 5 nm (Hersteller inochemic GmbH) wird in diese Lösung eingetaucht. Nach einer Verweilzeit von 2 min wird die Membran aus der Lösung herausgenommen, 10 min an Luft getrocknet und anschließend 30 min bei 175 °C im Trockenschrank behandelt.

Die Hydrophobierung zeigt sich durch ein anderes Benetzungsverhalten gegenüber Wasser. Die unbehandelte TiO_2 -Membran wird so gut benetzt, dass ein Randwinkel $< 10^\circ$ gemessen wird. Nach der Hydrophobierung zeigt die Oberfläche einen Randwinkel von 120° .

Die Untersuchung des Lösungsmittelflusses erfolgt im Cross-Flow-Verfahren bei einem Transmembrandruck von 3 bar und einer Überströmgeschwindigkeit von 2 m/s. Die Hydrophobierung mit Tridekafluor-1,1,2,2,-tetrahydrooctyltrichlorilan führt zu einer starken Herabsetzung des Wasserflusses von $90 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ auf $2 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. Im Gegensatz dazu steigt der Methanolfluss von $40 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ auf $75 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ und der Toluolfluss von $10 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ auf $30 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$.

Trenngrenzenmessungen mit Polystyrolstandards in Toluol bei einem Transmembrandruck von 3 bar und einer Überströmgeschwindigkeit von 2 m/s von ergeben für die nicht hydrophobierte 5 nm- TiO_2 -Membran eine Trenngrenze (90 %iger Rückhalt) von 1800 g/mol. Nach der Hydrophobierung sinkt die Trenngrenze auf 1200 g/mol.

Die Hydrophobierung kann dadurch unterstützt werden, dass man auf der Membranrückseite Vakuum anlegt und das Hydrophobierungsmittel in die Membranporen hereinzieht. Legt man bei der Hydrophobierung mit 1 %iger n-Octyldimethylchlorsilan-Lösung in n-Heptan ein Vakuum von 60 mbar an, so lässt sich unter den beschriebenen Versuchsbedingungen kein Wasserfluss

messen. Der Methanolfluss beträgt $50 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$, der Toluolfluss $20 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$.

Beispiel 3: Hydrophobierung mit Trimethylchlorsilan in der Gasphase

Trimethylchlorsilan besitzt eine hydrolysierbare Gruppe (-Cl) und drei Methylgruppen, die zur Hydrophobierung genutzt werden.

Eine Glasschale mit Trimethylchlorsilan wird auf den Boden eines verschließbaren Behälters gestellt. Die Einwaage an Trimethylchlorsilan beträgt 2 g pro Quadratdezimeter zu beschichtender Oberfläche. Mesoporöse ZrO_2 -Membranen (Hersteller Inoceramic GmbH) einer Porengröße von 3 nm werden in dem Behälter, oberhalb des Hydrophobierungsmittels so angeordnet, dass kein Kontakt zum Trimethylchlorsilan besteht. Der Behälter wird verschlossen und mittels einer Membranpumpe bis zu einem Druck von ca. 250 mbar evakuiert, bei dem Trimethylchlorsilan bei Raumtemperatur zu sieden beginnt. Die Pumpe wird abgeschaltet. Durch verdampfendes Trimethylchlorsilan steigt der Druck im Behälter. Nach einer Wartezeit von 10 min wird erneut evakuiert. Insgesamt wird diese Prozedur drei mal (bei Raumtemperatur) wiederholt. Anschließend werden die Membranen 1 h bei 150°C an Luft getempert.

Die Hydrophobierung zeigt sich durch ein anderes Benetzungsverhalten gegenüber Wasser. Die unbehandelte ZrO_2 -Membran benetzt so gut, dass ein Randwinkel $< 10^\circ$ gemessen wird. Nach der Hydrophobierung zeigt die Oberfläche einen Randwinkel von 40° .

Die Untersuchung des Lösungsmittelflusses erfolgt im Cross-Flow-Verfahren bei einem Transmembrandruck von 3 bar und einer Überströmgeschwindigkeit von 2 m/s. Die Hydrophobierung mit Trimethylchlorsilan führt zu einer starken Herabsetzung des Wasserflusses von $95 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ auf $4,5 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. Im Gegensatz dazu steigt der Methanolfluss von $32 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ auf $45 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ und der Toluolfluss von $18 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ auf $30 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$.

Trenngrenzenmessungen mit Polystyrolstandards in Toluol bei einem Transmembrandruck von 3 bar und einer Überströmgeschwindigkeit von 2 m/s ergeben für die nicht hydrophobierte 3 nm- ZrO_2 -Membran eine Trenngrenze

(90 %iger Rückhalt) von 1025 g/mol. Nach der Hydrophobierung sinkt die Trenngrenze auf 800 g/mol.

Patentansprüche

1. Keramische Nanofiltrationsmembran für die Verwendung in organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass eine mesoporöse keramische Membran, die üblicherweise für die Ultrafiltration eingesetzt wird, durch Behandlung mit einem Hydrophobierungsmittel modifiziert ist.
2. Keramische Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Porengröße der mesoporösen Membran zwischen 2 nm und 10 nm, vorzugsweise zwischen 2 nm und 5 nm beträgt.
3. Keramische Membran nach einem der bisherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mesoporöse keramische Membran aus einem Metalloxid, vorzugsweise aus TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 oder SiO_2 oder Mischungen zweier oder mehrerer dieser Oxide besteht.
4. Keramische Membran nach einem der bisherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Modifizierung verwendete Hydrophobierungsmittel ein Silan der allgemeinen Formel $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{Si}$ ist.
5. Keramische Membran nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, dass zwischen eine und drei, vorzugsweise jedoch eine der Gruppen $\text{R}_1\text{-R}_4$ hydrolysierbare Gruppen wie z.B. $-\text{Cl}$, $-\text{OCH}_3$ oder $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ sind.
6. Keramische Membran nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, dass zwischen eine und drei, vorzugsweise jedoch drei der Gruppen $\text{R}_1\text{-R}_4$ nicht hydrolysierbare Gruppen wie z.B. Alkylgruppen, Phenylgruppen sind.
7. Keramische Membran nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, dass zur Erhöhung der hydrophoben Wirkung mindestens eine der nicht hydrolysierbaren Substituenten zumindest teilweise fluoriert ist.
8. Verfahren zur Herstellung einer keramischen Membran nach einem der bisherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Modifizierung der

mesoporösen Membran durch Tränken mit dem Hydrophobierungsmittel in flüssiger Phase erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Eindringen des Hydrophobierungsmittels durch eine Druckdifferenz zwischen Vorder- und Rückseite der Membran unterstützt wird.

10. Verfahren zur Herstellung einer keramischen Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Modifizierung der mesoporösen Membran mit dem Hydrophobierungsmittel aus der Gasphase erfolgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Behandlung mit dem Hydrophobierungsmittel eine thermische Behandlung zwischen 100 °C und 400 °C, vorzugsweise zwischen 150 °C und 300 °C angewendet wird.

Zusammenfassung

1. Keramische Nanofiltrationsmembran für die Verwendung in organischen Lösungsmitteln und Verfahren zu deren Herstellung

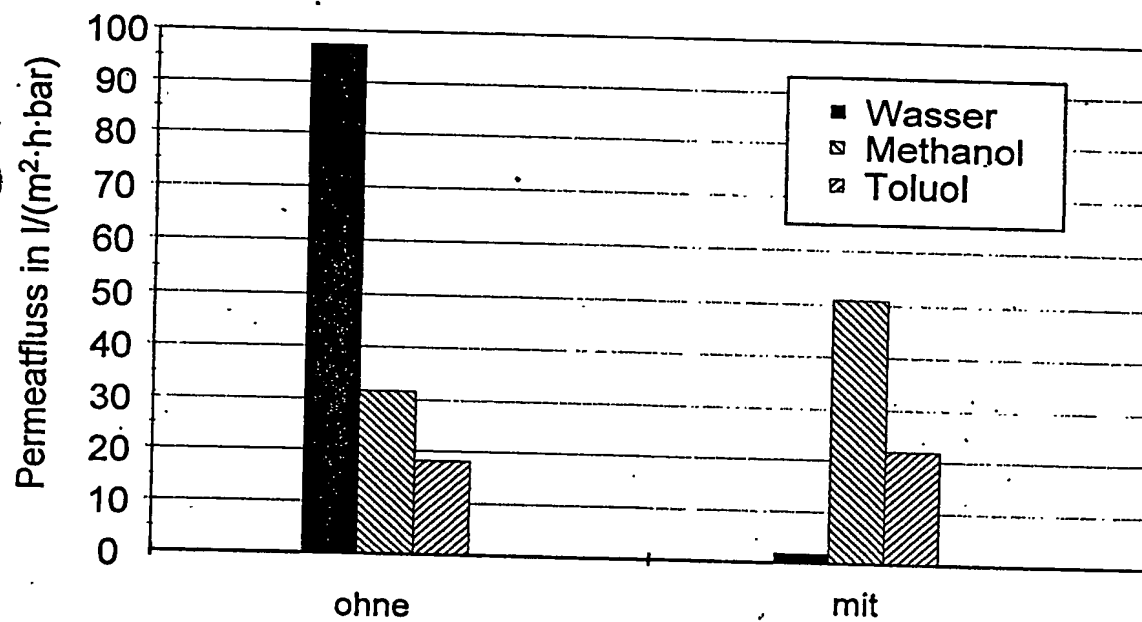
2.1. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unter Vermeidung der Mängel und der komplizierten Verfahrensweisen des Standes der Technik eine keramische Nanofiltrationsmembran für die Verwendung in organischen Lösungsmitteln sowie ein Verfahren zu deren Herstellung zu schaffen.

2.2. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass eine mesoporöse keramische Membran, die üblicherweise für die Ultrafiltration eingesetzt wird, durch Behandlung mit einem Hydrophobierungsmittel modifiziert ist.

2.3. Die Erfindung ist bei der Reinigung organischer Lösungsmittel vielfältig anwendbar.

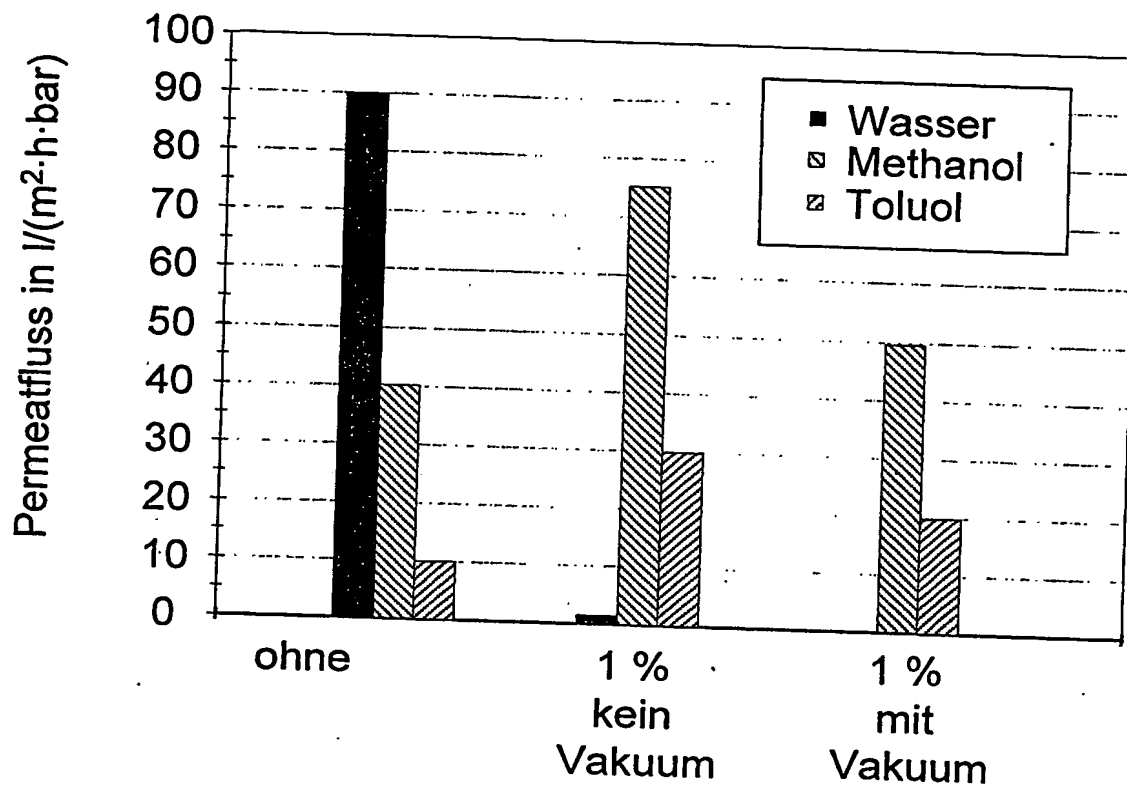
3. Fig. 2

Fig. 1



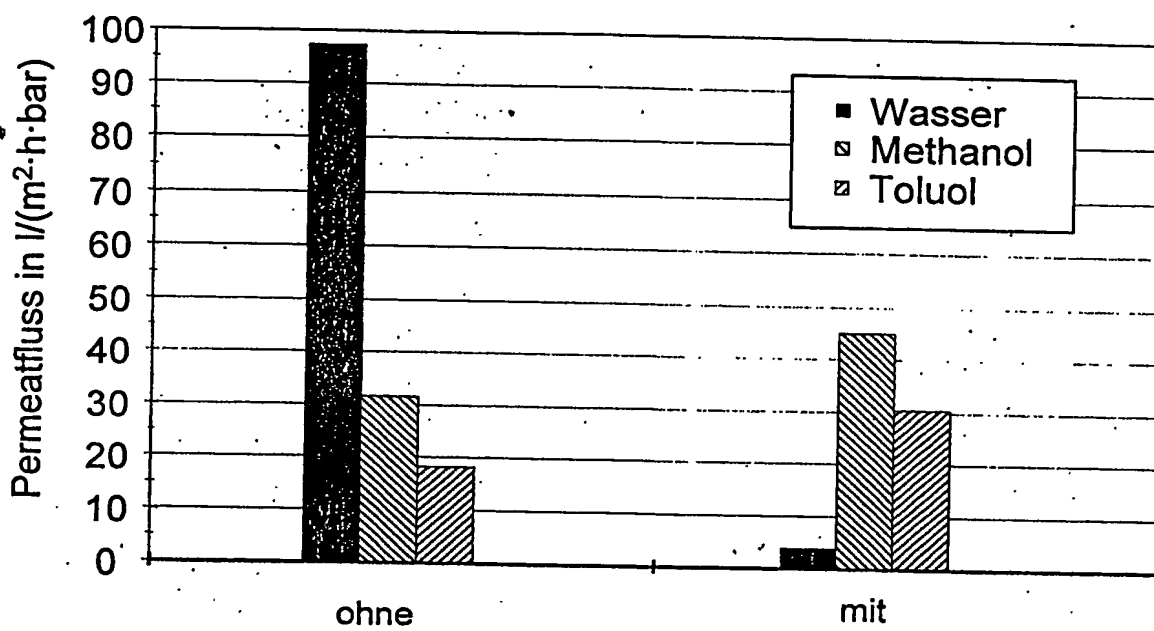
Permeatfluss einer 3 nm-ZrO₂-Membran ohne
und mit Hydrophobierung mit n-Octyldimethylchlorsilan in flüssiger Phase

Fig. 2



Permeatfluss einer 5 nm- TiO_2 -Membran ohne Hydrophobierung und mit Hydrophobierung mit Tridekafluor-1,1,2,2,-tetrahydrooctyltrichlorsilan in flüssiger Phase mit und ohne Vakuumunterstützung.

Fig. 3



Permeatfluss einer 3 nm-ZrO₂-Membran ohne und mit Hydrophobierung mit Trimethylchlorsilan in der Gasphase